

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. November 2000 (30.11.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 00/71500 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 233/15**,  
233/09, 57/42, 233/20, 259/06, 233/52, 233/47, 69/003,  
233/54, 251/66, 259/08, C07D 295/16, 213/40, 213/75,  
213/61

(DE). SAWADA, Haruko [JP/JP]; 848-4 Odabayashi,  
Yuki-shi, Ibaraki 307-0007 (JP).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04102

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; D-51368 Leverkusen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Mai 2000 (08.05.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches  
Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches  
Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



A1

(54) Title: HALOGEN COMPOUNDS

WO 00/71500

(54) Bezeichnung: HALOGENVERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to novel halogen compounds, to a method for producing them and to their use for treating plants for protecting them against attack from phytopathogenic microorganisms and insects. The invention also relates to novel intermediate products and to methods for producing the same.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue Halogenverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Behandlung von Pflanzen gegen den Befall von phytopathogenen Mikroorganismen und Insekten. Die Erfindung betrifft ferner neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstellung.

- 1 -

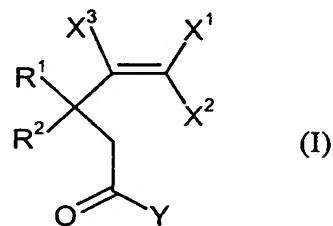
**HALOGENVERBINDUNGEN**

Die Erfindung betrifft neue Halogenverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Behandlung von Pflanzen gegen den Befall von phytopathogenen Mikroorganismen und Insekten. Die Erfindung betrifft ferner neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstellung.

Es ist bereits bekannt geworden, daß chemische Verbindungen, die den unten genannten entfernt ähnlich sind, eine insektizide Wirkung aufweisen oder als Zwischenprodukte zur Herstellung von Insektiziden Verwendung finden (vgl. z.B. Bull. Chem. Soc. Jpn. (1986), 59(4), 1021-6; Pestic. Sci. (1983), 14(1), 1-8 oder DE 28 10 031). Eine fungizide oder resistenzinduzierende Wirkung ist bisher nicht beschrieben worden.

15

Es wurden nun die neuen Halogenverbindungen der allgemeinen Formel (I) gefunden,



in welcher

20

R<sup>1</sup> für substituiertes oder unsubstituiertes Aryl- oder Heteroaryl steht,

25

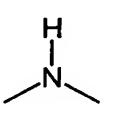
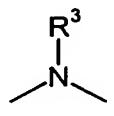
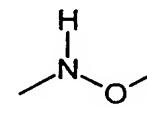
R<sup>2</sup> für Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl-, Aryl- oder Heteroaryl steht, wobei als Substituenten an den Alkylresten Halogen, Alkoxy- und Aryloxyreste, als Substituenten am Aryl- oder Hetarylrest Halogen, Alkyl- und Alkoxyreste, sowie der CF<sub>3</sub>- und der CF<sub>3</sub>O-Rest und NO<sub>2</sub> in Frage kommen,

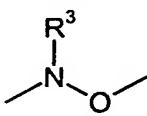
- 2 -

$X^1$  und  $X^2$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Fluor, Chlor oder Brom stehen,

5  $X^3$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht, und

$Y$  für gegebenenfalls substituiertes, über Stickstoff gebundenes Heterocycl oder eine Gruppierung  $-E-A-R^4$  steht, worin

E für Sauerstoff, Schwefel,    oder

10  steht, wobei  $R^3$  für Alkyl steht,

A für eine Einfachbindung oder für gegebenenfalls durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unterbrochenes, gegebenfalls durch Phenyl, Tollyl oder 4-Chlorphenyl substituiertes Alkandiyl, Alkendiyl, Alkindiyl,  $-N=CH-$  oder  $-N=C(CH_3)-$  steht und

15  $R^4$  für Wasserstoff, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Cycloalkyl oder Heterocycl steht.

20 In den Definitionen sind die gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl, Alkandiyl, Alkenyl oder Alkinyl, auch in Verknüpfung mit Heteroatomen, wie in Alkoxy, Alkylthio oder Alkylamino, jeweils geradkettig oder verzweigt, mit insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Ist eine Alkyl- oder Alkandiylkette durch mehr als ein Heteroatom unterbrochen, können diese gleich oder verschieden sein. Ist eine Alkyl- oder Alkandiylkette durch mehr als ein Sauerstoffatom unterbrochen, stehen zwei Sauerstoffatome nicht direkt benachbart.

25

- 3 -

Halogens steht im allgemeinen für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

5 Halogenalkyl steht für teilweise oder vollständig halogeniertes Alkyl mit insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen. Bei mehrfach halogeniertem Halogenalkyl können die Halogenatome gleich oder verschieden sein. Bevorzugte Halogenatome sind Fluor und Chlor und insbesondere Fluor. Trägt das Halogenalkyl noch weitere Substituenten, reduziert sich die maximal mögliche Zahl der Halogenatome auf die verbleibenden 10 freien Valenzen.

15 Aryl steht für aromatische, mono- oder polycyclische Kohlenwasserstoffringe, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl.

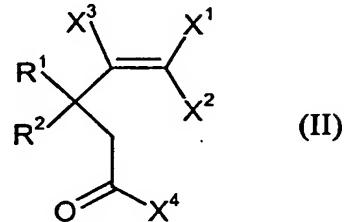
20 Heteroaryl steht für mono- oder polycyclische Heteroarylverbindungen, vorzugsweise mit 5 bis 6 Ringgliedern, wie z.B. Thienyl, Pyridyl oder Thiazol.

25 Heterocyclyl steht für gesättigte oder ungesättigte, sowie aromatische, ringförmige Verbindungen, in denen mindestens ein Ringglied ein Heteroatom, d. h. ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom, ist. Enthält der Ring mehrere Heteroatome, können diese gleich oder verschieden sein. Heteroatome sind bevorzugt Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Enthält der Ring mehrere Sauerstoffatome, stehen diese nicht benachbart. Gegebenenfalls bilden die ringförmigen Verbindungen mit weiteren carbocyclischen oder heterocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen gemeinsam ein polycyclisches Ringsystem. Ein polycyclisches Ringsystem kann über den heterocyclischen Ring oder einen ankondensierten carbocyclischen Ring verknüpft sein. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Ringsysteme, insbesondere mono- oder bicyclische, aromatische Ringsysteme.

30

- 4 -

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Halogenverbindungen der allgemeinen Formel (I) erhält (Verfahren a), wenn man Carbonsäurehalogenide der Formel (II)



5 in welcher

$R^1, R^2, X^1, X^2$  und  $X^3$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und

$X^4$  für Halogen steht,

10

mit einem Nucleophil der Formel (III),



in welcher

15

$Y$  die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, umsetzt.

20

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen Halogenverbindungen der allgemeinen Formel (I) eine sehr starke fungizide Wirkung zeigen.

25

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z.B. E- und Z-, oder optischen Isomeren vorliegen. Es werden sowohl die E- als auch die

- 5 -

Z-Isomeren, die einzelnen Enantiomeren, die Racemate, wie auch beliebige Mischungen dieser Isomeren, beansprucht.

5 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind vorzugsweise Halogenverbindungen der Formel (I), in welcher

R<sup>1</sup> für gegebenenfalls einfach bis vierfach substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Heteroaryl mit 5 bis 6 Ringgliedern steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

10

Halogen, Cyano, Nitro;

Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

15

Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

20

Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Hydroxyalkoxycarbonyl, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

25

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen; oder

30

Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

5                    R<sup>2</sup> für Wasserstoff, oder für gegebenenfalls einfach bis vierfach substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Heteroaryl mit 5 bis 6 Ringgliedern steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

10                Halogen, Cyano, Nitro;

15                Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

20                Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

25                15 Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Hydroxyalkoxycarbonyl, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

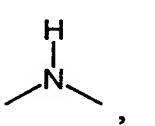
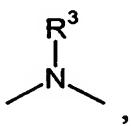
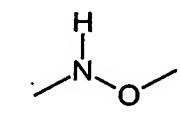
30                20 jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen; oder

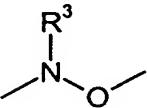
                      Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

30                X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Fluor, Chlor oder Brom stehen, und

$X^3$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht, und

5  $Y$  für gegebenenfalls einfach bis vierfach durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Heterocycl mit 3 – 6 Ringgliedern oder eine Gruppierung  $-E-A-R^4$  steht, worin

E für Sauerstoff, Schwefel,  ,  ,  oder

$R^3$   
 steht, wobei  $R^3$  für Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen steht,

10

A für eine Einfachbindung oder für gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome unterbrochenes, gegebenenfalls durch Phenyl, Tollyl oder 4-Chlorphenyl substituiertes Alkandiyl mit 1 bis 7 Kettengliedern, Alkendiyl oder Alkindiyl mit 2 bis 7 Kettengliedern,  $-N=CH-$  oder  $-N=C(CH_3)-$  steht und

15

$R^4$  für Wasserstoff, oder für gegebenenfalls einfach bis vierfach substituiertes Phenyl, Isochinolyl, Naphthyl, Heterocycl mit 5 bis 6 Ringgliedern oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

20

Halogen, Cyano, Nitro;

25

Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

- 8 -

Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

5 Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Hydroxyalkoxycarbonyl, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

10 jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen; oder

15 Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen; oder

20 Phenyl, Phenylthio oder Phenoxy.

Die vorliegende Anmeldung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

25 R<sup>1</sup> für gegebenenfalls einfach bis vierfach substituiertes Phenyl, Naphthyl, Thienyl, Pyridyl oder Thiazolyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

30 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy,

Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlor-methylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethyl-sulfonyl;

5 Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Hydroxyethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximino-methyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl;

10 jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy,

15 Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

20 R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, oder für gegebenenfalls einfach bis vierfach substituiertes Phenyl, Naphthyl, Thienyl, Pyridyl oder Thiazolyl steht, wobei die möglichen Substituenten vor-zugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

25 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethyl-sulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlor-methylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethyl-sulfonyl;

30 Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Hydroxyethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximino-methyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl;

- 10 -

jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy,

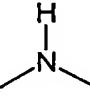
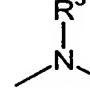
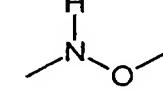
5

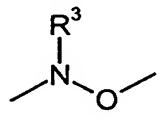
Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

10  $X^1$  und  $X^2$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Fluor, Chlor oder Brom stehen, und

$X^3$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht, und

15 Y für gegebenenfalls einfach bis vierfach durch Methyl oder Ethyl substituiertes, über Stickstoff gebundenes Pyrrolidin, Piperidin, Morphin oder Piperazin oder eine Gruppierung  $-E-A-R^4$  steht, worin

E für Sauerstoff, Schwefel,    oder

20  steht, wobei  $R^3$  für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

25 A für eine Einfachbindung oder für Methylen, 1,1-Ethandiyl, 1,2-Ethandiyl 1,1-, 1,2-, 1,3- oder 2,2-Propandiyl, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,2-, 2,3-Butandiyl oder 1,1-, 1,2- oder 1,3-(2-Methyl-propandiyl), sowie für  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ , Pentandiyl, Hexandiyl, Heptandiyl,  $-\text{N}=\text{CH}-$ ,  $-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ ,  $-\text{CH}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)-$  oder  $-\text{CH}(4\text{-Methyl-C}_6\text{H}_4)-$  steht und

R<sup>4</sup> für Wasserstoff, Cyclohexyl, Benzothiazolyl, Cyclohexanothienyl, Dioxoanyl oder für gegebenenfalls einfach bis vierfach substituiertes Phenyl, Isochinolyl, Naphthyl, Thienyl, Pyridyl oder Thiazolyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

10 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl;

15 Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Hydroxyethoxy-carbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl;

20 jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy,

25                    Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,  
                          Phenyl, Phenylthio, Phenoxy.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen, in denen  
30  $X^1$  für Chlor steht.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen, in denen

X<sup>2</sup> für Chlor steht.

5

Besonders bevorzugt sind Verbindungen, in denen

X<sup>3</sup> für Wasserstoff steht.

10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen, in denen

R<sup>1</sup> für 4-Fluorphenyl, 4-Bromphenyl, Phenyl, 3-Chlorphenyl, insbesondere für 4-Chlorphenyl steht.

15 Besonders bevorzugt sind Verbindungen, in denen

R<sup>2</sup> für Wasserstoff steht.

20 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in den Vorzugsbereichen angegebenen Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte.

25 Die in den jeweiligen Kombinationen bzw. bevorzugten Kombinationen von Resten im einzelnen für diese Reste angegebenen Restedefinitionen werden unabhängig von der jeweilig angegebenen Kombination der Reste beliebig auch durch Restedefinitionen anderer ersetzt.

30 Beispielhaft, den Umfang der Erfindung nicht begrenzend, seien folgende Verbindungen genannt:

Ester wie 3-(4-Chlorphenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäureethylester, 3-(4-Chlorphenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäurebenzylester, 3-(2,6-Dichlor-phenyl)-3-methyl-5,5-dichlor-4-pentensäureethylester und 3-(2,6-Dichlor-pyridyl-4)-5,5-dichlor-4-pentensäuremethylester. Auch Amide der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pentensäuren sind als biologisch aktive Wirkstoffe verwendbar. Genannt seien beispielhaft 3-(4-Chlorphenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure-N-(4-chlorphenyl)amid, 3-(4-Chlorphenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure-N-cyclohexyl-amid, 3-(4-Chlorphenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure-N- $\alpha$ -phenethylamid, 3-(4-Chlorphenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure-N- $\alpha$ -p-chlor-phenethylamid, 3-(4-Chlorphenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure-N-(3,5-dichlorphenyl)-amid, 3-(2,6-Dichlorphenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure-N- $\alpha$ -p-methyl-phenethylamid, 3-(4-Chlorphenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure-N-(6-chlor-pyridyl-2)-amid, 3-(2,6-Dichlor-pyridyl-4)-5,5-dichlor-4-pentensäure-N-(4-chlorphenyl)-amid, sowie 3-(2-Chlor-6-fluor-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure-N-methyl-N-(4-chlorphenyl)-amid.

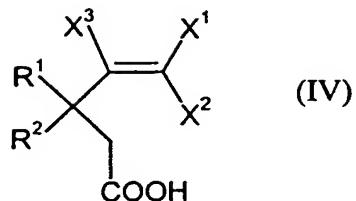
15 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäurehalogenide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) haben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup> angegeben wurden. X<sup>4</sup> steht für Halogen, insbesondere für Chlor.

20 25 Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe benötigten Nucleophile der Formel (III) sind bekannte Synthesechemikalien.

Die Carbonsäurehalogenide der Formel (II) sind noch nicht bekannt, sie sind als neue Stoffe ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

30 Sie werden erhalten (Verfahren b), wenn man Carbonsäuren der Formel (IV),

- 14 -



in welcher

5       $R^1, R^2, X^1, X^2$  und  $X^3$       die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10     mit einem Halogenierungsmittel, beispielhaft und vorzugsweise Phosgen, Phosphor-trichlorid, Phosphortribromid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Thionyl-chlorid oder Thionylbromid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, beispielhaft und vorzugsweise Dichlormethan, Trichlorethan oder Chlorbenzol, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, beispielhaft und vorzugsweise Pyridin oder Dimethylformamid, umsetzt.

15     Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (II) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäuren sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) haben  $R^1, R^2, X^1, X^2$  und  $X^3$  vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für  $R^1, R^2, X^1, X^2$  und  $X^3$  angegeben wurden.

20     Die Carbonsäuren der Formel (IV) sind noch nicht bekannt, sie sind neue Stoffe und als Untergruppe der Verbindungen der Formel (I) ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

25     Auch die Carbonsäuren der Formel (IV) weisen eine starke fungizide und resistenzinduzierende Wirkung auf und können zur Behandlung von Pflanzenkrankheiten verwendet werden.

Als Beispiele für Verbindungen der Formel (IV), den Erfnungsumfang nicht begrenzend, seien genannt:

5        3-Phenyl-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(4-Chlorphenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(3-Chlorphenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2-Chlor-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(4-Fluor-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(3-Fluor-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2-Fluor-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(4-Brom-phenyl)-5,5-dichlor-pentensäure, 3-(4-Methyl-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2-Methyl-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2-Trifluormethyl-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(3-Trifluormethyl-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(4-Trifluormethyl-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(4-Dodecyl-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(4-tert.Butyl-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2-Isopropyl-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(4-Methoxy-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 15        3-(2-Isopropoxy-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(4-Trifluormethoxy-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(3-Trifluormethoxy-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2,4-Dichlor-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2,6-Dichlor-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2,5-Dichlor-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2,3-Dichlor-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(3,4-Dichlor-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 20        3-(2-Chlor-6-fluor-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2-Chlor-5-trifluormethyl-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2,6-Dichlor-4-trifluormethoxy-phenyl)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(4-Chlor-phenyl)-3-methyl-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(3-Chlor-phenyl)-3-methyl-5,5-dichlor-4-pentensäure, 25        3-(2,6-Dichlor-phenyl)-3-methyl-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2-Chlor-6-fluor-phenyl)-3-methyl-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(3,4-Dichlor-phenyl)-3-isopropyl-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2-Chlor-phenyl)-5,5-difluor-4-pentensäure, 3-(4-Methyl-phenyl)-5,5-difluor-4-pentensäure, 3-(3-Trifluormethyl-phenyl)-5,5-difluor-4-pentensäure, 3-(4-Trifluormethoxy-phenyl)-5,5-difluor-4-pentensäure, 3-(2-Chlor-6-fluor-phenyl)-5,5-difluor-4-pentensäure, 30        3-(2-Chlor-6-fluor-phenyl)-3-methyl-5,5-difluor-4-pentensäure, 3-(2-Chlor-6-fluor-phenyl)-5,5-dibrom-4-pentensäure, 3-(Pyridyl-2)-

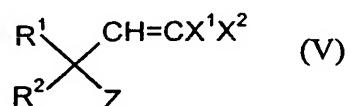
- 16 -

5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(Pyridyl-3-)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(Pyridyl-4-)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2-Chlor-pyridyl-3-)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2,6-Dichlor-pyridyl-4-)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(2,6-Dichlor-pyridyl-4)-5,5-difluor-4-pentensäure, 3-(2,6-Dichlor-pyridyl-4)-5,5-dibrom-4-pentensäure, 3-(2,3-Dibrom-thiophenyl-5-)-5,5-dichlor-4-pentensäure, 3-(3,4-Dichlor-1,2-thiazolyl-5-)-5,5-dichlor-4-pentensäure.

5

Carbonsäuren der Formel (IV) mit  $X^3$  in seiner Bedeutung als Wasserstoff werden erhalten (Verfahren c), wenn man Dihalogenethenderivate der Formel (V),

10



in welcher

15

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $X^1$  und  $X^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und

$Z$  für eine Gruppierung steht, die unter sauren Bedingungen unter Bildung eines Carboniumions abgespalten wird,

20

mit 1,1-Dichlorethen in Gegenwart von wasserhaltigen Säuren umsetzt.

25

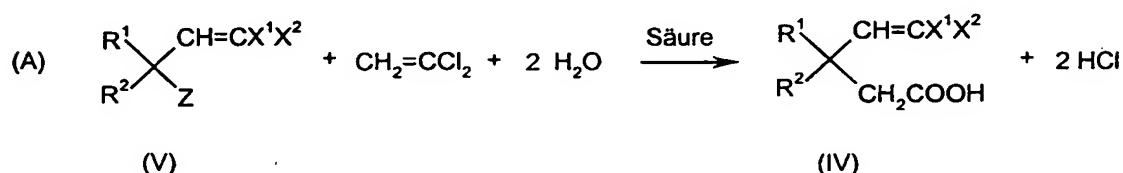
25

30

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) zur Herstellung der Carbonsäuren der Formel (IV) als Ausgangsstoffe benötigten Dihalogenethenderivate sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) haben  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X^1$  und  $X^2$  vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X^1$  und  $X^2$  angegeben wurden.  $Z$  steht für eine Gruppierung, die unter den Reaktionsbedingungen abgespalten wird, wobei eine kationische reaktive Zwischenstufe entsteht, die elektrophil mit der olefinischen Komponente (1,1-Dichlorethan) unter Bildung einer weiteren reaktiven Zwischenstufe reagiert, die abschließend solvolysiert wird. Als

Gruppierung Z kommen z.B. Chlor, Brom, Hydroxy, Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, oder Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, infrage.

Das erfindungsgemäße Verfahren c) zur Herstellung der neuen Carbonsäuren der Formel (IV) mit  $X^3$  in seiner Bedeutung als Wasserstoff erfolgt nach der schematischen Formelgleichung (A):



10 Die Reaktion erfolgt beim Vermischen der Reaktionspartner in Gegenwart starker Säuren, wobei 1,1-Dichlorethen zweckmäßig im Überschuß eingesetzt wird.

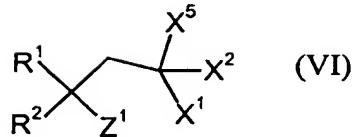
15 Die Reaktion wird bei Temperaturen von 0° - 30°C durchgeführt, bevorzugt bei 0° - 10°C. Es ist überraschend, daß die Produkte der Formel (IV) glatt und in hoher Ausbeute erhalten werden, obgleich die Gruppierungen  $-\text{CH}=\text{CX}^1\text{X}^2$  der Ausgangsverbindungen ebenfalls elektrophil solvolysiert werden können.

Als Säuren, die als Mediatoren der Synthesereaktion dienen, können starke Säuren beispielhaft und vorzugsweise Schwefelsäure, Methansulfonsäure, Trifluoressigsäure oder Phosphorsäure verwendet werden. Besonders bevorzugt wird Schwefelsäure, insbesondere im Konzentrationsbereich von 60 — 95 %.

Einige Verbindungen der Formel V sind bekannt und können nach an sich bekannten Methoden erhalten werden (vgl. z.B. Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., 1956, 313, 317; engl. Ausg. S. 303, 306). Die Reaktionsausbeuten und die Flexibilität der beschriebenen Herstellungsmethode lassen aber zu wünschen übrig.

Die Verbindungen der Formel (V) erhält man besonders vorteilhaft, wenn man (Verfahren d) Trihalogenmethylverbindungen der Formel (VI),

- 18 -



in welcher

5       $R^1, R^2, X^1$  und  $X^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,10       $X^5$  für Halogen steht, und15       $Z^1$  für Halogen steht

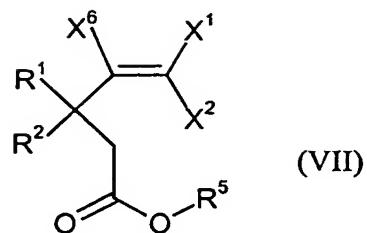
10      mit einer wäßrigen Base, wie beispielsweise Natronlauge, umsetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) zur Herstellung der Trihalogenmethylverbindungen der Formel (V) als Ausgangsstoffe benötigten Trihalogenethanderivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) haben  $R^1, R^2, X^1$  und  $X^2$  vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für  $R^1, R^2, X^1$  und  $X^2$  angegeben wurden.  $X^5$  steht für Halogen, vorzugsweise für Chlor oder Brom.  $Z^1$  steht auch für Halogen, vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die Verbindungen der Formel VI sind bekannt und können nach bekannten Methoden erhalten werden (vergleiche z.B. Phosphorus Sulfur 19, 1984, 199-204).

25      Carbonsäuren der Formel (IV) mit  $X^3$  in seiner Bedeutung als Halogen werden erhalten, wenn man (Verfahren e) Ester der Formel (VII),

- 19 -



in welcher

R¹, R², X¹ und X² die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

5

X⁶ für Halogen steht,

R⁵ für Alkyl steht,

10 mit einer Base, vorzugsweise einem Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydroxid, wie beispielsweise Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser und gegebenenfalls in Gegenwart eines weiteren Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Dioxan, umsetzt.

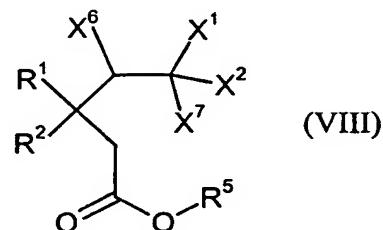
15

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) zur Herstellung der Carbonsäuren der Formel (IV) mit X³ in seiner Bedeutung als Halogen als Ausgangsstoffe benötigten Ester sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) haben R¹, R², X¹ und X² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹, R², X¹ und X² angegeben wurden. X⁶ steht für Halogen, vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom. R⁵ steht für Alkyl, vorzugsweise für Methyl oder Ethyl.

25

- 20 -

Die Ester der Formel (VII) sind noch nicht bekannt, sie sind neue Stoffe und als Untergruppe der Verbindungen der Formel (I) ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, wenn man Halogenalkylester der Formel (VIII),



in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, X<sup>1</sup> X<sup>2</sup> und X<sup>6</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

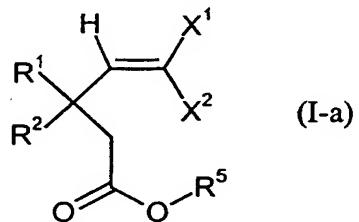
10 X<sup>7</sup> für Halogen steht,

mit einer Base, vorzugsweise einem Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydrid, oder —lkoholat, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriummethylat, Natriumethylat oder Kalium-tert.-butylat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Dioxan, Dime-15 thylformamid oder Dimethylsulfoxid, umsetzt.

20 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens f) zur Herstellung der Ester der Formel (VII) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenalkylester sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) haben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, X<sup>1</sup> X<sup>2</sup> und X<sup>6</sup> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (VII) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, X<sup>1</sup> X<sup>2</sup> und X<sup>6</sup> angegeben wurden. X<sup>7</sup> steht für Halogen, vorzugsweise für Fluor, Chlor oder 25 Brom.

Die Halogenalkylester der Formel (VIII) sind noch nicht bekannt, sie sind als neue Stoffe ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

5 Sie werden erhalten (Verfahren g), wenn man Halogenverbindungen der Formel (I-a),



in welcher

10  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$   $X^1$  und  $X^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einem üblichen Chlorierungs-, Bromierungs- und Iodierungsmittel, wie beispielsweise Chlor, Brom, Iod oder Sulfurylchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Tetrachlormethan, umgesetzt.

15 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens g) zur Herstellung der Halogenalkylester der Formel (VIII) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenverbindungen sind durch die Formel (I-a) allgemein definiert. In dieser Formel (I-a) haben  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$ ,  $X^1$  und  $X^2$  vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (VII) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt 20 für  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$ ,  $X^1$  und  $X^2$  angegeben wurden.

25 Die Halogenverbindungen der Formel (I-a) sind eine Untergruppe der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und können nach Verfahren a) erhalten werden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören beispielhaft und vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlen-

wasserstoffe, beispielhaft und vorzugsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielhaft und vorzugsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, beispielhaft und vorzugsweise Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; oder Amide, beispielhaft und vorzugsweise N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzessors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, beispielhaft und vorzugsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat oder Natriumhydrogencarbonat sowie tertiäre Amine, beispielhaft und vorzugsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

15

20

25

30

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Carbonsäurehalogenids der Formel (II) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1 bis 8 Mol eines Nucleophils der Formel (III) ein.

Alle erfindungsgemäßen Verfahren werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder verminderter Druck - -m allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - -u arbeiten.

5

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

10 Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

15 Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

20 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:  
Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. Oryzae;  
Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. Lachrymans;  
Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;  
Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;  
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;

25 Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder Pseudoperonospora cubensis;  
Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;  
Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae;  
Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;

30 Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;  
Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;

5 Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;  
Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;  
Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*  
(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);  
10 Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus*  
(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);  
Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;  
Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;  
Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;  
15 Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;  
Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;  
Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;  
Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;  
Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;  
20 Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;  
Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;  
Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;  
Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;  
Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicaceae*;  
25 Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercosporella herpotrichoides*.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

25 Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser

Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Reiskrankheiten, wie beispielsweise gegen Pyricularia-Arten, einsetzen. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung

von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylool, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminium-oxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

5 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit 15 der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

**Fungizide:**

20 Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

25 Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

30 Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyritthione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

5

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fenthydroxyd, Ferbam, Ferimzon, 10 Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

15

Guazatin,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadintriacetat, 20 Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

25 Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

30

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,  
5 Paclbutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimarin, Piperalin,  
Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb,  
Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil,  
Pyroquilon, Pyroxyfur,

10 Quinconazol, Quintozan (PCNB), Quinoxifen,  
Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,  
15 Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol,  
Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl,  
Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol,  
Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol,  
20 Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,  
Zarilamid, Zineb, Ziram sowie  
Dagger G,  
OK-8705,  
OK-8801,  
25  $\alpha$ -(1,1-Dimethylethyl)- $\beta$ -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  
 $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -fluor- $\beta$ -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  
 $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -methoxy- $\alpha$ -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  
 $\alpha$ -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- $\beta$ -{[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-  
triazol-1-ethanol,  
30 (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,  
(E)- $\alpha$ -(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

- 30 -

{2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester  
1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,  
1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,  
5 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,  
1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,  
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,  
1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,  
1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,  
10 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,  
2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,  
2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,  
2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,  
15 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,  
2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,  
2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,  
2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,  
2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- $\beta$ -D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-  
20 methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,  
2-Aminobutan,  
2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,  
2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,  
2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,  
25 2-Phenylphenol(OPP),  
3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,  
3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,  
3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,  
3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,  
30 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,  
4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,

8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,  
8-Hydroxychinolinsulfat,  
9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,  
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,  
5 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,  
cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-  
hydrochlorid,  
Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,  
Kaliumhydrogencarbonat,  
10 Methantetrathiol-Natriumsalz,  
Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,  
Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,  
Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,  
N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.  
15 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,  
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,  
N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,  
N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,  
N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,  
20 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,  
N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl-cyclopropancarboxamid,  
N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,  
N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,  
N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,  
25 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,  
O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,  
S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,  
spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,

**Bakterizide:**

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

5

**Insektizide / Akarizide / Nematizide:**

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

10 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

15 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clopythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Cyanophos, Cyclopene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

20 Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dislubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrifos,

25 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxy carb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

30 Granuloseviren

Halofenozone, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,  
Kernpolyederviren  
Lambda-cyhalothrin, Lufenuron  
Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae,  
5 Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozide,  
Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos,  
Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron  
Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M  
Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroat,  
10 Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,  
Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine,  
Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen,  
Pyriproxyfen,  
Quinalphos,  
15 Ribavirin  
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos,  
Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron,  
Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Theta-  
cypermethrin, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen  
20 oxalate, Thiodicarb, Thifanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin,  
Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon,  
Triflumuron, Trimethacarb,  
Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii  
YI 5302  
25 Zeta-cypermethrin, Zolaprofos  
(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-  
furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat  
(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat  
1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-  
30 imin  
2-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol

2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion  
2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid  
2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid  
3-Methylphenyl-propylcarbamat  
5 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol  
4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon  
4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon  
10 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon  
Bacillus thuringiensis strain EG-2348  
Benzoësäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid  
Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester  
15 [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid  
Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd  
Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat  
N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin  
N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid  
20 N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin  
N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid  
N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid  
O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat  
25 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.  
Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die  
30

5 Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

10 Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

15

20 Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütetoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienez sektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistenten Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

25 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

30 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

5 Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.

10 Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

15 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp..

20 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella accidentalis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

25 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporiorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix*

*cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*

5 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spp.*, *Chilo spp.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clytia ambigua*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus spp..*

10

15 Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spp.*, *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spp.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus spp.*, *Sitophilus spp.*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes spp.*, *Trogoderma spp.*, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Lyctus spp.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spp.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium spp.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spp.*, *Conoderus spp.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

20

25 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion spp.*, *Hoplocampa spp.*, *Lasius spp.*, *Monomorium pharaonis*, *Vespa spp.*

30 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes spp.*, *Anopheles spp.*, *Culex spp.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca spp.*, *Fannia spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia spp.*, *Chrysomyia spp.*, *Cuterebra spp.*, *Gastrophilus spp.*, *Hyppobosca spp..*

Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

5 Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptrus oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp.,  
10 Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

15 Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..

20 Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

25 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

30 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln,

also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

5 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

10

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

15 z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie 20 synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

25

30 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospho-

- 40 -

lipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

5 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

10 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

15 Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

25 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variiieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

30

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

5 Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

10

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die Beispiele limitiert.

**Herstellungsbeispiele:****Beispiel 1**

5,5-Dichlor-N-(3,5-dichlorphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-4-pentanamid (Verfahren a)

5

Eine Lösung von 1.5 g 5,5-Dichlor-N-(3,5-dichlorphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-4-pentensäurechlorid in 10 mL Dichlormethan wird bei 0°C unter Rühren zu einer Mischung aus 0.94 g 3,5-Dichloranilin in 10 mL Dichlormethan und 5.3 mL 10%iger Natronlauge getropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) werden die Phasen getrennt und die organische Phase im Vakuum eingeengt (2.3 g). Das Rohprodukt wird mit Toluol/Essigester (10:2 bis 1:1) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 2,1 g (97 % der Theorie) 5,5-Dichlor-N-(3,5-dichlorphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-4-pentenamid.

10

15  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 7,35$  (3, 2H) ppm

**Beispiel 2**

5,5-Dichlor-3-(4-chlorphenyl)-4-pentensäuremethylester (Verfahren a)

20

Eine Lösung von 3.0 g 5,5-Dichlor-3-(4-chlorphenyl)-4-pentensäurechlorid in 50mL Methanol wird auf Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung im Vakuum eingeengt, mit Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Man erhält 2.7g (91 % der Theorie) 5,5-Dichlor-3-(4-chlorphenyl)-4-pentensäuremethylester.

25

15  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 3,63$  (s, 3H) ppm

30

Analog den Beispielen (1) und (2), sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens a), erhält man auch die in

- 43 -

der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I), in denen R<sup>2</sup> für Wasserstoff steht:

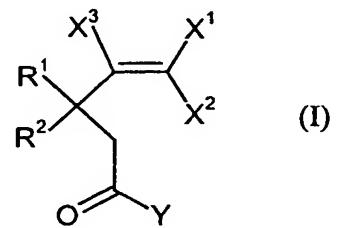


Tabelle 1:

| Bsp.-Nr. | Y                  | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp.   | NMR |
|----------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-------|-----|
| 3        | <br>(+)-Isomer     | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,89 |       |     |
| 4        | <br>(-)-Isomer     | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,89 |       |     |
| 5        | Cyclohexylamino    | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,94 |       |     |
| 6        |                    | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,2  |       |     |
| 7        | -NH <sub>2</sub>   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |       |     |
| 8        | -NH <sub>2</sub>   | Phenyl         | Cl             | Cl             | H              |      | 81-85 |     |
| 9        | i-Propylamino      | Phenyl         | Cl             | Cl             | H              |      |       |     |
| 10       | t-Butylamino       | Phenyl         | Cl             | Cl             | H              |      |       |     |
| 11       | 4-Chlorphenylamino | Phenyl         | Cl             | Cl             | H              |      |       |     |
| 12       | t-Butylamino       | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |       |     |
| 13       | 4-Chlorphenylamino | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |       |     |

- 45 -

Tabelle 1:

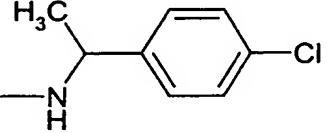
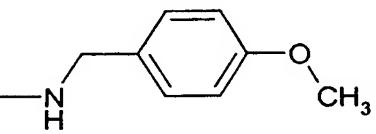
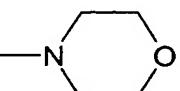
| Bsp.-Nr. | Y   | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp. | NMR   |
|----------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----|---|
| 14       |    | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,26 |     |   |
| 15       | 2,4-Dichlorphenylamino  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,91 |     |   |
| 16       | 3,5-Dichlorphenylamino  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 5,23 |     |   |
| 17       | Phenylamino   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,92 |     |   |
| 18       | 2-Chlorphenylamino  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,32 |     |   |
| 19       | -OH   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 6,05$<br>(d, 1H,<br>J= 9,5<br>Hz) |
| 20       | -O-CH <sub>3</sub>  | 3-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 3,61$<br>(s, 3H)                  |
| 21       | Ethylamino  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 1,03$<br>(t, 3H), J<br>= 7,2 Hz   |
| 22       |  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 3,80$<br>(s, 3H)                  |
| 23       |  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 2,72$<br>(m, 2H)                  |

Tabelle 1:

| Bsp.-Nr. | Y                                 | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp. | NMR                                       |
|----------|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----|---|
| 24       | 2,4-Dichlorphenylamino            | 4-Fluor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 8,25$<br>(d, 1H);<br>J= 9 Hz    |
| 25       |                                   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 2,28$<br>(s, 3H)                |
| 26       |                                   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 8,21$<br>(d, 1H) J<br>= 2,7 Hz  |
| 27       |                                   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 5,06$<br>(m, 1H)                |
| 28       |                                   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 8,1$<br>(s, 1H)                 |
| 29       | 3,5-Dichlorphenylamino            | 2-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 8,28$<br>(d, 1H), J<br>= 8,9 Hz |
| 30       | 2,4-Dichlorphenylamino            | 2-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 6,29$<br>(d, 1H) J<br>= 8,8 Hz  |
| 31       |                                   | 2-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 5,03$<br>(m, 1H)                |
| 32       | -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 2-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 2,99$<br>(s, 3H)                |

Tabelle 1:

| Bsp.-Nr. | Y                                 | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp. | NMR                                      |
|----------|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----|--|
| 33       |                                   | 2-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 2,79$<br>(m, 2H)               |
| 34       | Ethylamino                        | 2-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 1,05$<br>(t, 3H)               |
| 35       | 2-Chlorphenylamino                | 2-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 8,20$<br>(d, 1H) J<br>= 8,2 Hz |
| 36       | 2,4-Dichlorphenylamino            | 3-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 8,24$<br>(d, 1H) J<br>= 8,9 Hz |
| 37       | 3,5-Dichlorphenylamino            | 3-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 2,78$<br>(m, 2H)               |
| 38       |                                   | 3-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 5,59$<br>(m, 1H)               |
| 39       | -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 3-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 2,96$<br>(s, 3H)               |
| 40       |                                   | 3-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 4,27$<br>(m, 1H)               |
| 41       | Ethylamino                        | 3-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 5,41$<br>(s, 1H)               |
| 42       | 2-Chlorphenylamino                | 3-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 8,28$<br>(d, 1H) J<br>= 8,1 Hz |

Tabelle 1:

| Bsp.-Nr. | Y                                 | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp.     | NMR                                      |
|----------|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|---------|--|
| 43       |                                   | 4-Fluor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |         | $\delta = 5,05$<br>(m, 1H)               |
| 44       | -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 4-Fluor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |         | $\delta = 2,95$<br>(s, 3H)               |
| 45       |                                   | 4-Fluor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |         | $\delta = 6,09$<br>(d, 1H) J<br>= 9,6 Hz |
| 46       | Ethylamino                        | 4-Fluor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |         | $\delta = 1,02$<br>(t, 3H) J<br>= 7,3 Hz |
| 47       | 2-Chlorophenylamino               | 4-Fluor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |         | $\delta = 8,28$<br>(d, 1H) J<br>= 8,1 Hz |
| 48       |                                   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,5  | 161-163 |  |
| 49       |                                   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,57 |         |  |
| 50       |                                   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,28 |         |  |
| 51       |                                   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,23 | 134-137 |  |

- 49 -

Tabelle 1:

| Bsp.-Nr. | Y | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp.     | NMR |
|----------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|------|---------|-----|
| 52       |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,78 |         |     |
| 53       |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,77 |         |     |
| 54       |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 2,19 |         |     |
| 55       |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,15 |         |     |
| 56       |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,2  | 157-159 |     |
| 57       |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,16 | 72      |     |
| 58       |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,64 |         |     |
| 59       |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,29 |         |     |

Tabelle 1:

| Bsp.-Nr. | Y                  | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp. | NMR                                     |
|----------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----|---|
| 60       |                    | 4-Fluor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 7,57$<br>(d, 1H) $J = 7,5$ Hz |
| 61       |                    | 4-Fluor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 8,16$<br>(d, 1H) $J = 2,4$ Hz |
| 62       |                    | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     |   |
| 63       |                    | 4-Fluor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 2,90$<br>(s, 3H)              |
| 64       |                    | 4-Fluor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 6,89$<br>(d, 1H) $J = 7,3$ Hz |
| 65       |                    | 4-Fluor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 6,03$<br>(d, 1H) $J = 9,5$ Hz |
| 66       |                    | 4-Fluor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 1,52$<br>(s, 3H)              |
| 67       |                    | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 4,02$<br>(t, 2H) $J = 6,7$ Hz |
| 68       | -O-CH <sub>3</sub> | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | Cl             |      |     | $\delta = 3,68$<br>(s, 3H)              |

Tabelle 1:

| Bsp.-Nr. | Y                      | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp. | NMR   |
|----------|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----|---|
| 69       | -OH                    | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | Cl             |      |     | $\delta = 4,81$<br>(t, 1H) J<br>= 7,8 Hz                  |
| 70       | 2,4-Dichlorphenylamino | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | Cl             |      |     | $\delta = 8,28$<br>(d, 1H) J<br>= 8,9 Hz                  |
| 71       | 3,5-Dichlorphenylamino | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | Cl             |      |     | $\delta = 7,42$<br>(s, 2H)                                |
| 72       | 2-Chlorphenylamino     | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | Cl             |      |     | $\delta = 7,61$<br>(s, 1H)                                |
| 73       |                        | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | Cl             |      |     | $\delta = 2,70$<br>(dd, 1H)<br>J = 16.0<br>Hz<br>J=6,0 Hz |
| 74       | 4-Cyanophenylamino     | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 7,67$<br>(m, 4H)                                |
| 75       |                        | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 8,49$<br>(s, 2H)                                |
| 76       |                        | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 8,38$<br>(s, 1H)                                |
| 77       |                        | 4-Fluor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 7,45$<br>(d, 1H) J<br>= 8,6 Hz                  |

Tabelle 1:

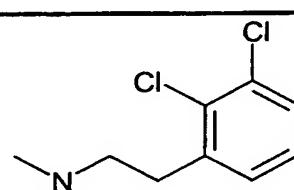
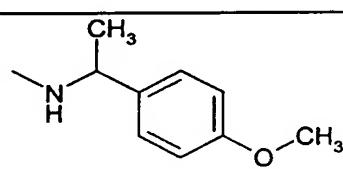
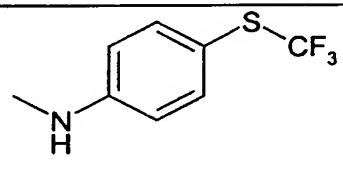
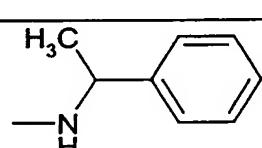
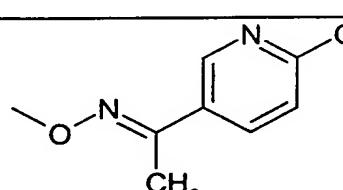
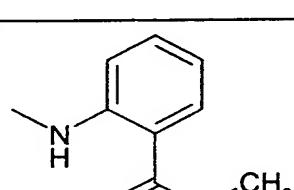
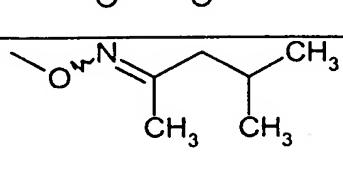
| Bsp.-Nr. | Y   | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp. | NMR                                   |
|----------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----|---------------------------------------|
| 78       |    | 4-Fluor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 2,53$<br>(m, 2H)            |
| 79       |    | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 4,98$<br>(m, 1H)            |
| 80       |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | Cl             |      |     | $\delta = 7,59$<br>(d, 1H) J = 8,6 Hz |
| 81       | -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | Cl             |      |     | $\delta = 2,95$<br>(s, 3H)            |
| 82       |  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | Cl             |      |     | $\delta = 5,09$<br>(m, 1H)            |
| 83       |  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 2,32$<br>(s, 3H)            |
| 84       |  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 8,62$<br>(d, 1H) J = 8,5 Hz |
| 85       |  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 1,92$<br>(m, 1H)            |

Tabelle 1:

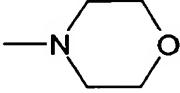
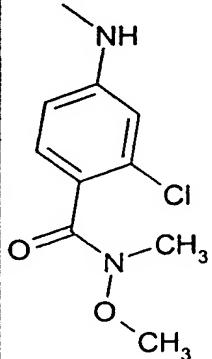
| Bsp.-Nr. | Y   | R <sup>1</sup>            | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp.   | NMR                                     |
|----------|---|---------------------------|----------------|----------------|----------------|------|-------|---|
| 86       | -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 4-Chlor-phenyl            | Cl             | Cl             | H              |      |       |   |
| 87       | Ethylamino  | 4-Chlor-phenyl            | Cl             | Cl             | Cl             |      |       | $\delta = 1,09$<br>(t, 3H) $J = 7,2$ Hz |
| 88       | 3,5-Dichlorphenylamino  | 4-Brom-phenyl             | Cl             | Cl             | H              |      |       | $\delta = 7,38$<br>(s, 2H)              |
| 89       | 2,4-Dichlorphenylamino  | 4-Brom-phenyl             | Cl             | Cl             | H              |      |       | $\delta = 8,23$<br>(d, 1H) $J = 8,9$ Hz |
| 90       | 2-Chlorphenylamino  | 4-Brom-phenyl             | Cl             | Cl             | H              |      |       | $\delta = 8,27$<br>(d, 1H) $J = 8,0$ Hz |
| 91       |  | 4-Brom-phenyl             | Cl             | Cl             | H              |      |       | $\delta = 2,72$<br>(m, 2H)              |
| 92       | -OH   | 4-Trifluor-methoxy-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |       | $\delta = 6,49$<br>(d, 1H) $J = 9,7$ Hz |
| 93       |  | 4-Chlor-phenyl            | Cl             | Cl             | H              |      | 80-84 |   |

Tabelle 1:

| Bsp.-Nr. | Y                                 | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp. | NMR                        |
|----------|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----|----------------------------|
| 94       |                                   | 4-Brom-phenyl  | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 5,51$<br>(m, 1H) |
| 95       | -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 4-Brom-phenyl  | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 2,90$<br>(s, 3H) |
| 96       | Ethylamino                        | 4-Brom-phenyl  | Cl             | Cl             | H              |      |     | $\delta = 3,20$<br>(m, 2H) |
| 97       |                                   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,63 |     |                            |
| 98       |                                   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              |      |     |                            |
| 99       |                                   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,6  |     |                            |
| 100      |                                   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 5,3  |     |                            |
| 101      |                                   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,74 |     |                            |
| 102      |                                   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 5,33 |     |                            |

Tabelle 1:

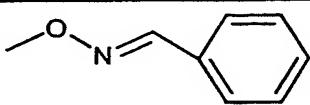
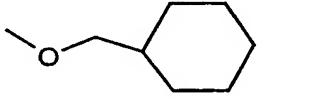
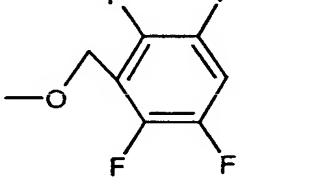
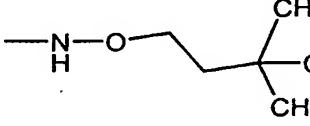
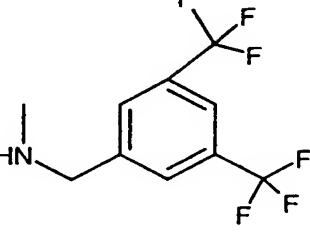
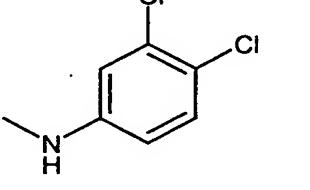
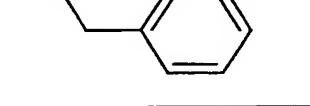
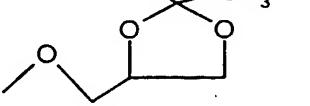
| Bsp.-Nr. | Y   | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp. | NMR |
|----------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----|-----|
| 103      |    | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,7  |     |     |
| 104      |    | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 6,2  |     |     |
| 105      |    | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 5,11 |     |     |
| 106      |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,31 |     |     |
| 107      |  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,77 |     |     |
| 108      |  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,91 |     |     |
| 109      |  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 5,08 |     |     |
| 110      |  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,41 |     |     |

Tabelle 1:

| Bsp.-Nr. | Y | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp. | NMR |
|----------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----|-----|
| 111      |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 5,01 |     |     |
| 112      |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,78 |     |     |
| 113      |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,6  |     |     |
| 114      |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 5,08 |     |     |
| 115      |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 5,4  |     |     |
| 116      |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 5,34 |     |     |

Tabelle 1:

| Bsp.-Nr. | Y | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp. | NMR |
|----------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----|-----|
| 117      |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 5,69 |     |     |
| 118      |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,02 |     |     |
| 119      |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,85 |     |     |
| 120      |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,7  |     |     |
| 121      |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,33 |     |     |
| 122      |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,05 |     |     |

Tabelle 1:

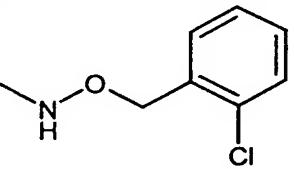
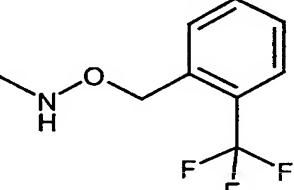
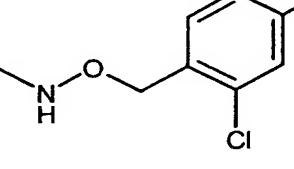
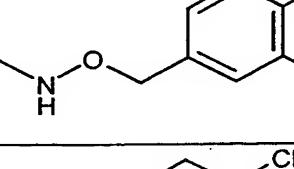
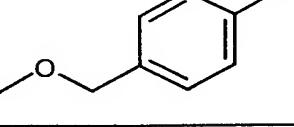
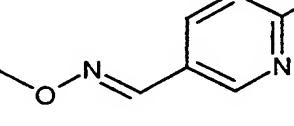
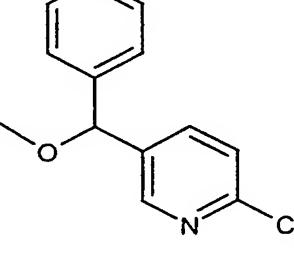
| Bsp.-Nr. | Y   | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp. | NMR |
|----------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----|-----|
| 123      |    | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,91 |     |     |
| 124      |    | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,18 |     |     |
| 125      |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,46 |     |     |
| 126      |  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,41 |     |     |
| 127      |  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 5,45 |     |     |
| 128      |  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,41 |     |     |
| 129      |  | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 5,33 |     |     |

Tabelle 1:

| Bsp.-Nr. | Y | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp. | NMR |
|----------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----|-----|
| 130      |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 5,68 |     |     |
| 131      |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,98 |     |     |
| 132      |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 5,26 |     |     |
| 133      |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 3,53 |     |     |
| 134      |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,69 |     |     |
| 135      |   | 4-Chlor-phenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,71 |     |     |

- 60 -

Tabelle 1:

| Bsp.-Nr. | Y | R <sup>1</sup> | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | logP | Fp. | NMR |
|----------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----|-----|
| 136      |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,65 |     |     |
| 137      |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,1  |     |     |
| 138      |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,49 |     |     |
| 139      |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,3  |     |     |
| 140      |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,25 |     |     |
| 141      |   | 4-Chlorophenyl | Cl             | Cl             | H              | 4,13 |     |     |

**Herstellung der Vorprodukte:****Vorprodukte der Formel (II)**

5

**Beispiel II-1****5,5-Dichlor-3-(4-chlorphenyl)-4-pentensäurechlorid (Verfahren b)**

10 Eine Mischung von 28.1g 5,5-Dichlor-3-(4-chlorphenyl)-4-pentensäure, 150ml Dichlormethan und 75 g Thionylchlorid wurde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet war. Das Gemisch wurde im Vakuum eingeengt und im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Man erhält 24 g (80 % der Theorie) 5,5-Dichlor-3-(4-chlorphenyl)-4-pentensäurechlorid vom Siedepunkt 135 – 150°C bei

15 0,4 mbar.

Analog Beispiel (II-1), sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens b), erhält man auch die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (II):

20

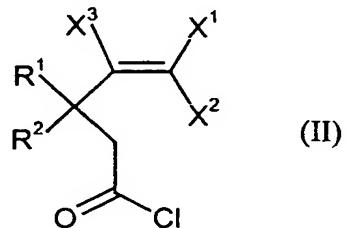


Tabelle 2:

| Bsp. | X <sup>4</sup> | R <sup>1</sup> |                |                |                | physikal. Konstanten:                             |            |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---|------------|
|      |                |                | X <sup>1</sup> | X <sup>2</sup> | X <sup>3</sup> | Kp. (°C)  | Druck (mb) |
| II-2 | Cl             | 3-Chlorphenyl  | Cl             | Cl             | H              | 132-137°C   | 0,52       |
| II-3 | Cl             | 4-Fluorphenyl  | Cl             | Cl             | H              | 115°C   | 0,6        |
| II-4 | Cl             | 4-Bromphenyl   | Cl             | Cl             | H              | 146°C   | 0,7        |
| II-5 | Cl             | 2-Chlorphenyl  | Cl             | Cl             | H              | 133°C   | 0,74       |
| II-6 | Cl             | 4-Chlorphenyl  | Cl             | Cl             | Cl             | NMR: δ = 3,45 (dd, 1H)<br>J = 12,2 Hz; J = 6,3 Hz |            |

**Vorprodukte der Formel (IV)**

5

**Beispiel IV-1****5,5-Dichlor-3-(4-chlorphenyl)-4-pentensäure (Verfahren c)**

10 Eine Mischung von 109.7g 1-Chlor-4-(1,3,3-trichlor-2-propenyl)benzol und 3,3-Dichlor-1-(4-chlorphenyl)-2-propen-1-ol, sowie 166.3 g Vinylidenchlorid wird bei ca. 5°C unter Rühren zu 450 ml 88%iger Schwefelsäure zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 1.5 Stunden gerührt, das Gemisch auf 1500 g Eis gegossen und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natronlauge extrahiert, der Extrakt mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit Dichlormethan zurückextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und bei verminderter Druck eingeengt. Man erhält 63.7 g 5,5-Dichlor-3-(4-chlorphenyl)-4-pentensäure.

15

20 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 2,81 (m, 2H) ppm

**Beispiel IV-2****4,5,5-Trichlor-3-(4-chlorphenyl)-4-pentensäure (Verfahren e)**

5

6.9 g 4,5,5-Trichlor-3-(4-chlorphenyl)-4-pentensäuremethylester werden in 60 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit einer Lösung von 2.6 g Lithiumhydroxid in 30 ml Wasser versetzt. Es wird bei 20°C gerührt bis die Reaktion beendet ist. Dann wird die Lösung mit 1N Salzsäure schwach angesäuert, das Tetrahydrofuran im Vakuum abdestilliert und das verbleibende wäßrige Gemisch mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit 1N Salzsäure gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei verminderem Druck eingeengt. Man erhält 5,7 g (87 % der Theorie) 4,5,5-Trichlor-3-(4-chlorphenyl)-4-pentensäure.

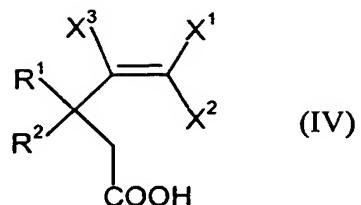
10

15

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 4,82 (t, 3H, J = 7,0 Hz) ppm

20

Analog den Beispielen (IV-1) und (IV-2), sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfundungsgemäßen Herstellungsverfahren c) und e) erhält man auch die in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführten erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel (IV):

**Tabelle 3**

| Bsp  | R¹            | X¹ | X² | X³ | phys. Daten                            |
|------|---------------|----|----|----|--|
| IV-3 | 3-Chlorphenyl | Cl | Cl | H  | $\delta = 6,02$ (d, 1H); $J = 9,6$ Hz  |
| IV-4 | 4-Fluorphenyl | Cl | Cl | H  | $\delta = 6,02$ (d, 1H); $J = 9,6$ Hz  |
| IV-5 | 4-Bromphenyl  | Cl | Cl | H  | $\delta = 6,01$ (d, 1Hz); $J = 9,6$ Hz |
| IV-6 | 2-Chlorphenyl | Cl | Cl | H  | $\delta = 6,17$ (d, 1Hz); $J = 9,2$ Hz |

5

**Vorprodukte der Formel (V)****Beispiel V-1**

10 1-Chlor-4-(1,3,3-trichlor-2-propenyl)benzol und 3,3-Dichlor-1-(4-chlorphenyl)-2-propen-1-ol (Verfahren d)

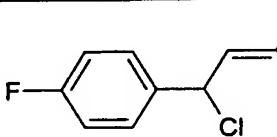
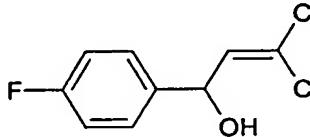
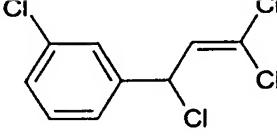
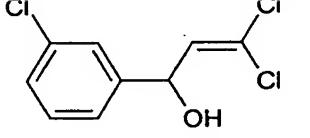
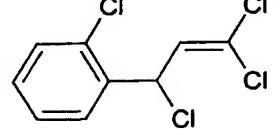
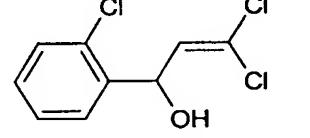
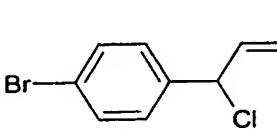
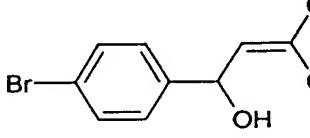
15 175.4g 1-Chlor-4-(1,3,3,3-tetrachlorpropyl)benzol werden in 500 ml Dichlormethan gelöst und mit einer Lösung von 26.4 g Natriumhydroxid in 500 ml Wasser versetzt. Es werden 2.5 g Tetrabutylammoniumbromid zugesetzt und das Gemisch 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt und gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeengt und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Man erhält ein Gemisch aus 1-Chlor-4-(1,3,3-trichlor-2-propenyl)benzol und 3,3-Dichlor-1-(4-chlorphenyl)-2-propen-1-ol, die als Gemisch für weitere Synthesen eingesetzt werden.

Kp.: 121°C (0,74-0,81 mb)

Analog werden erhalten:

5

**Tabelle 4:**

| Bsp.-Nr. |   |  |
|----------|---|--|
| V-2      |    |    |
| V-3      |   |   |
| V-4      |  |  |
| V-5      |  |  |

Die Verbindungen V-2 bis V-5 wurden ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

### Vorprodukte der Formel (VI)

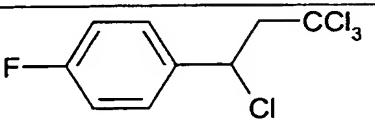
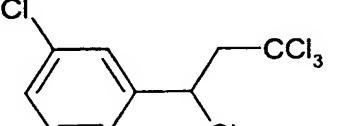
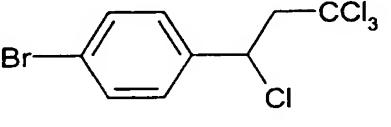
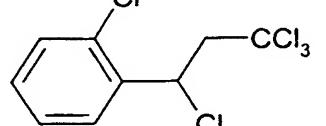
#### Beispiel VI-1

5 1-Chlor-4-(1,3,3,3-tetrachlorpropyl)benzol

(Phosphorus Sulfur 19, 1984, 199-204) 200 g 4-Chlorstyrol, 2000 ml Tetrachlormethan und 3.5 g Ruthenium-tris-triphenylphosphin-dichlorid werden unter Rückfluß solange gerührt, bis der Umsatz vollständig ist. Dies wird durch regelmäßige GC-Messungen der Reaktionsmischung kontrolliert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Man erhält 338 g (80 % der Theorie) 1-Chlor-4-(1,3,3,3-tetrachlorpropyl)benzol vom Siedepunkt 130°C bei 1 mbar.

15 Analog wurden erhalten:

Tabelle 5:

| Bsp.-Nr. | Formel  | phys. Daten |
|----------|---|-------------|
| VI-2     |  |             |
| VI-3     |  |             |
| VI-4     |  |             |
| VI-5     |  |             |

**Vorprodukte der Formel (VII)****Beispiel VII-1**

## 5        4,5,5-Trichlor-3-(4-chlorphenyl)-4-pentensäuremethylester (Verfahren f)

14.1 g Tetrachlor-3-(4-chlorphenyl)-pentansäuremethylester in 50 ml Methanol werden zu einer Lösung von 1.7 g Natriumhydrid (60% in Mineralöl) in 200 ml Methanol getropft. Nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in die vierfache Menge gesättigte Ammoniumchloridlösung einge-  
10        tragen und dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel bei vermin-  
derter Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Petrolether/Toluol (3:1 bis 0:1) an  
15        Kieselgel chromatografiert. Man erhält 7.1 g (68 % der Theorie) 4,5,5-Trichlor-3-(4-  
chlorphenyl)-4-pentensäuremethylester.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 3,68 (s, 3H) ppm

**Vorprodukte der Formel (VIII)****Beispiel VIII-1**

5 4,5,5,5-Tetrachlor-3-(4-chlorphenyl)-pentansäuremethylester (Verfahren g)

In eine Lösung aus 12.3g 5,5-Dichlor-3-(4-chlorphenyl)-4-pentensäuremethylester in 100 ml Tetrachlormethan wird solange Chlor eingeleitet, bis nach ca. einer Stunde ein vollständiger Umsatz erreicht ist (überwacht durch regelmäßige GC-Analysen).  
10 Gelöstes Chlor wird mit Argon ausgeblasen und anschließend das Lösemittel bei verminderterem Druck entfernt. Man erhält 15.2 g (99 % der Theorie) 4,5,5,5-Tetrachlor-3-(4-chlorphenyl)-pentansäuremethylester als Gemisch aus zwei Diastereoisomeren.

15 Isomer A

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 4,95$  (d, 1H, J = 2,9 Hz) ppm

Isomer B

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 4,59$  (d, 1H, J = 1,9 Hz) ppm

20

**Anwendungsbeispiele:****Beispiel A**

## Pyricularia-Test (Reis) / Resistenzinduktion

5

Lösungsmittel: 48,8 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

Emulgator: 1,2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Wasser und der angegebenen Menge Emulgator auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf resistenzinduzierende Wirksamkeit bespritzt man junge Reispflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 5 Tage nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporesuspension von Pyricularia oryzae inkuliert. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 25°C aufgestellt.

20 4 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

25 Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (18), (5), (4), (6), (15), (16) und (20) aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 375 g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % oder mehr.

**Beispiel: B****Plutella-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylfomamid

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

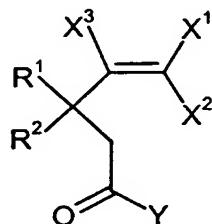
Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

20 In diesem Test bewirkt z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels (13) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 3 Tagen.

Patentansprüche

## 1. Halogenverbindungen der allgemeinen Formel (I)



5

in welcher

R<sup>1</sup> für substituiertes oder unsubstituiertes Aryl- oder Heteroaryl steht,

10 R<sup>2</sup> für Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl-, Aryl- oder Heteroaryl steht, wobei als Substituenten an den Alkylresten Halogen, Alkoxy- und Aryloxyreste, als Substituenten am Aryl- oder Hetarylrest Halogen, Alkyl- und Alkoxyreste, sowie der CF<sub>3</sub>- und der CF<sub>3</sub>O-Rest und NO<sub>2</sub> in Frage kommen,

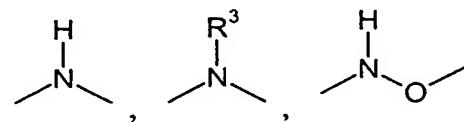
15

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Fluor, Chlor oder Brom stehen,X<sup>3</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht, und

20

Y für gegebenenfalls substituiertes, über Stickstoff gebundenes Heterocycl oder eine Gruppierung -E-A-R<sup>4</sup> steht, worin

E für Sauerstoff, Schwefel, oder

oder steht, wobei R<sup>3</sup> für Alkyl steht,



jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen; oder

5

Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

10

$R^2$  für Wasserstoff, oder für gegebenenfalls einfach bis vierfach substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Heteroaryl mit 5 bis 6 Ringgliedern steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

15

Halogen, Cyano, Nitro;

Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

20

Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

25

Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Hydroxylalkoxy-carbonyl, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

30

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes

Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen; oder

5

Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Fluor, Chlor oder Brom stehen, und

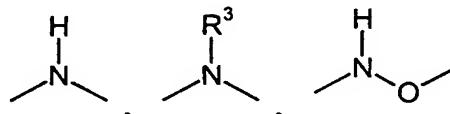
10

X<sup>3</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht, und

Y für gegebenenfalls einfach bis vierfach durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Heterocyclyl mit 3 – 6 Ringgliedern oder eine Gruppierung –E–A–R<sup>4</sup> steht, worin

15

E für Sauerstoff, Schwefel,



oder steht, wobei R<sup>3</sup> für Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen steht,

20

A für eine Einfachbindung oder für gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome unterbrochenes, gegebenenfalls durch Phenyl, Tolyl oder 4-Chlorphenyl substituiertes Alkandiyl mit 1 bis 7 Kettengliedern, Alkendiyl, Alkindiyl mit 2 bis 7 Kettengliedern, -N=CH- oder -N=C(CH<sub>3</sub>)- steht und

25

R<sup>4</sup> für Wasserstoff, oder für gegebenenfalls einfach bis vierfach substituiertes Phenyl, Isochinolyl, Naphthyl oder Heteroaryl mit 5 bis 6 Ringgliedern oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

### Halogen, Cyano, Nitro;

10 Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

15 Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

20 Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Hydroxy-alkoxycarbonyl, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkyl- teilen;

25 jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

30 Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen; oder

Phenyl, Phenylthio oder Phenoxy.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

5

R<sup>1</sup> für gegebenenfalls einfach bis vierfach substituiertes Phenyl, Naphthyl, Thienyl, Pyridyl oder Thiazolyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

10

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl;

15

Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Hydroxyethoxy-carbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoxyimino-methyl, Ethoximonomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl;

20

25

jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyil), Methylendioxy oder Ethylendioxy,

Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

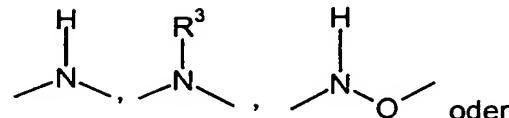
30

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, oder für gegebenenfalls einfach bis vierfach substituiertes Phenyl,

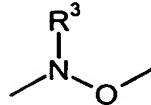
Naphthyl, Thienyl, Pyridyl oder Thiazolyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

|    |  |
|----|--|
| 5  | Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl; |
| 10 |  |
| 15 | Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Hydroxyethoxy-carbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximino-methyl, Ethoximinomethyl, Methoxyiminoethyl oder Ethoximino-ethyl;   |
| 20 | jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy,   |
| 25 | X <sup>1</sup> und X <sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Fluor, Chlor oder Brom stehen, und   |
| 30 | X <sup>3</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht, und Y für gegebenenfalls einfach bis vierfach durch Methyl oder Ethyl substituiertes, über Stickstoff gebundenes Pyrrolidin, Piperidin,  |

Morpholin oder Piperazin oder eine Gruppierung  $-E-A-R^4$  steht, worin



E für Sauerstoff, Schwefel,



5 steht, wobei  $R^3$  für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

A für eine Einfachbindung oder für Methylen, 1,1-Ethandiyl, 1,2-Ethandiyl, 1,1-, 1,2-, 1,3- oder 2,2-Propandiyl, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,2-, 2,3-Butandiyl oder 1,1-, 1,2- oder 1,3-(2-Methyl-propandiyl), sowie für  $-CH_2-CH_2-O-$  oder  $-C(CH_3)_2-O-$ , Pentandiyl, Hexandiyl, Heptandiyl,  $-N=CH-$ ,  $-N=C(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH(C_6H_5)-$ ,  $-CH(4-C_6H_4)-$  oder  $-CH(4\text{-Methyl-}C_6H_4)-$  steht und

15  $R^4$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, oder für gegebenenfalls einfach bis vierfach substituiertes Phenyl, Isochinolyl, Naphthyl, Thienyl, Pyridyl oder Thiazolyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

20 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethylthio, Trifluor-methylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl;

25

- 79 -

Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Hydroxyethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydrximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl;

5

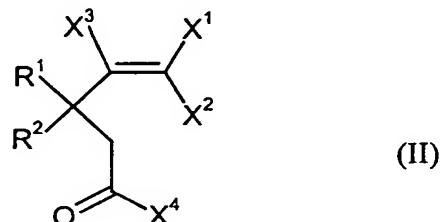
jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diy1), Methylendioxy oder Ethylendioxy,

10

Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

Phenyl, Phenylthio, Phenoxy.

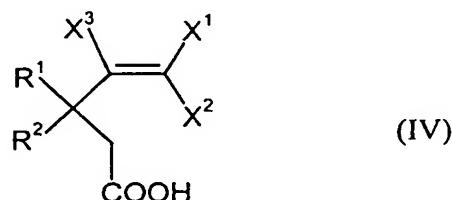
15 4. Verbindungen der Formel (II), dadurch gekennzeichnet, daß



R¹, R², X¹, X² und X³ wie in Anspruch 1 definiert sind, und

20 X⁴ für Halogen steht.

5. Verbindungen der Formel (IV), dadurch gekennzeichnet, daß

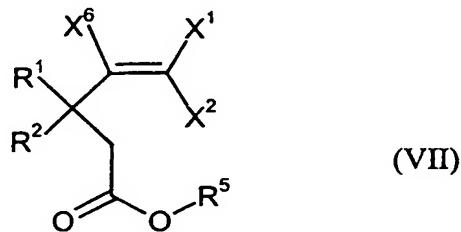


- 80 -

$R^1, R^2, X^1, X^2$  und  $X^3$  wie in Anspruch 1 definiert sind.

6. Verbindungen der Formel (VII), dadurch gekennzeichnet, daß

5



$R^1, R^2, X^1$  und  $X^2$  wie in Anspruch 1 definiert sind,

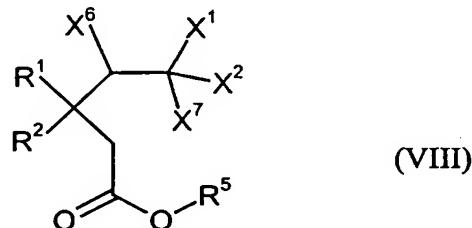
$X^6$  für Halogen steht, und

10

$R^5$  für Alkyl steht.

7. Verbindungen der Formel (VIII), dadurch gekennzeichnet, daß

15



$R^1, R^2, X^1, X^2$  wie in Anspruch 1 definiert sind,

$X^6$  und  $R^5$  wie in Anspruch 6 definiert sind, und

20

$X^7$  für Halogen steht.

- 81 -

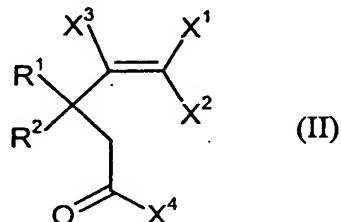
8. Mittel enthaltend Streckmittel und/oder Trägerstoffe sowie gegebenenfalls oberflächenaktive Stoffe, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung wie in den Ansprüchen 1 bis 3 und 5 definiert.

5 9. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen wie in den Ansprüchen 1 bis 3 und 5 bzw. Mittel wie in Anspruch 8 definiert auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

10 10. Verwendung von Verbindungen wie in den Ansprüchen 1 bis 3 und 5 bzw. von Mitteln wie in Anspruch 8 definiert zur Bekämpfung von Schädlingen.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (II),

15



in welcher

20  $R^1, R^2, X^1, X^2$  und  $X^3$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

$X^4$  für Halogen steht,

mit einem Nucleophil der Formel (III),

25

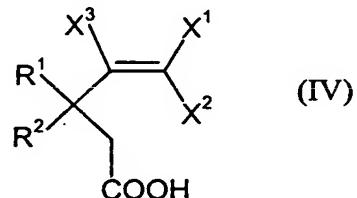
$H-Y$  (III)

in welcher

Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, umsetzt.

12. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II), gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Carbonsäuren der Formel (IV),



10

in welcher

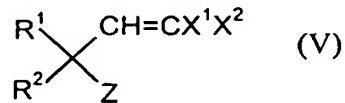
R1, R2, X1, X2 und X3 die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben,

15

mit einem Halogenierungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umgesetzt.

20

13. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (IV), gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (V), in denen X3 für Wasserstoff steht, durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (V),



25

in welcher

5

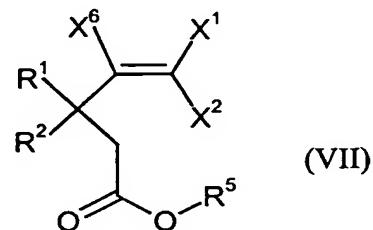
$R^1$ ,  $R^2$ ,  $X^1$  und  $X^2$  die in Anspruch 5 angegebenen Bedeutungen haben und

$Z$  für eine Gruppierung steht, die unter sauren Bedingungen unter Bildung eines Carboniumions abgespalten wird,

10

mit 1,1-Dichlorethen in Gegenwart von wasserhaltigen Säuren herstellt,

oder zur Herstellung von Verbindungen der Formel (IV), gemäß Anspruch 5 mit  $X^3$  in seiner Bedeutung als Halogen, durch Umsetzung von Estern der Formel (VII),



15

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $X^1$  und  $X^2$  die in Anspruch 5 angegebenen Bedeutungen haben, und

$X^6$  für Halogen steht,

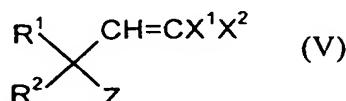
20

$R^5$  für Alkyl steht,

mit einer Base, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser und gegebenenfalls in Gegenwart eines weiteren Verdünnungsmittels, herstellt.

25

14. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (V),



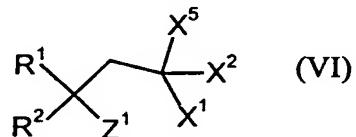
in welcher

$R^1, R^2, X^1, X^2$  die in Anspruch 5 angegebenen Bedeutungen haben und

5  $Z$  für eine Gruppierung steht, die unter sauren Bedingungen unter Bildung eines Carboniumions abgespalten wird,

dadurch gekennzeichnet, daß man

10 Trihalogenmethylverbindungen der Formel (VI),



in welcher

15  $R^1, R^2, X^1$  und  $X^2$  die in Anspruch 5 angegebenen Bedeutungen haben,

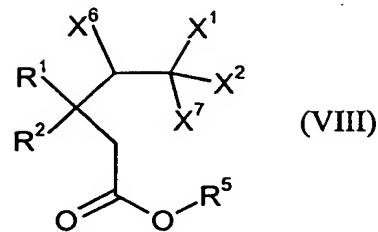
$X^5$  für Halogen steht, und

20  $Z^1$  für Halogen steht

mit einer wäßrigen Base, umsetzt.

15. 25 Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (VII), gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (VIII),

- 85 -



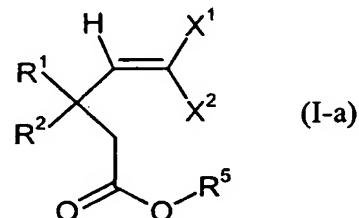
in welcher

5  $R^1, R^2, R^5, X^1, X^2$  und  $X^6$  die in Anspruch 6 angegebenen Bedeutungen haben, und

10  $X^7$  für Halogen steht,

15 mit einer Base, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

16. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (VIII) gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I-a)



15

in welcher

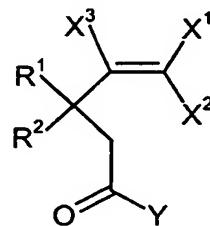
20  $R^1, R^2, X^1$  und  $X^2$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und  $R^5$  für Alkyl steht, mit einem üblichen Chlorierungs-, Bromierungs- und Iodierungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

17. Verfahren zur Herstellung von Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen wie in den Ansprüchen 1 bis 3 und 5 definiert mit Streck-

mitteln und/oder Trägerstoffen und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

18. Fungizide Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

5



in welcher

R¹ für substituiertes oder unsubstituiertes Aryl- oder Heteraryl steht,

10

R² für Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl-, Aryl- oder Heteraryl steht, wobei als Substituenten an den Alkylresten Halogen, Alkoxy- und Aryloxyreste, als Substituenten am Aryl- oder Hetarylrest Halogen, Alkyl- und Alkoxyreste, sowie der CF₃- und der CF₃O-Rest und NO₂ in Frage kommen,

15

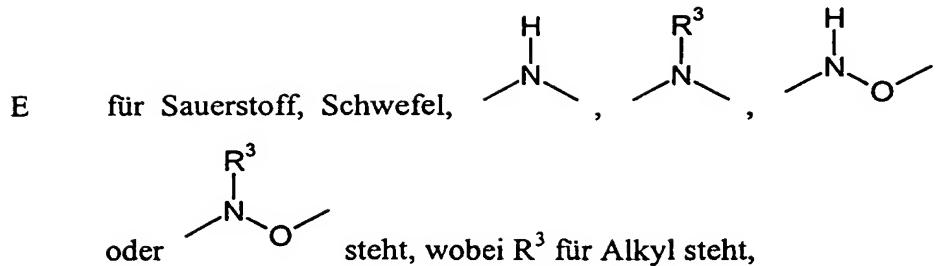
X¹ und X² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Fluor, Chlor oder Brom stehen,

20

X³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht, und

Y für gegebenenfalls substituiertes, über Stickstoff gebundenes Heterocycl oder eine Gruppierung -E-A-R⁴ steht, worin

- 87 -



5 A für eine Einfachbindung oder für gegebenenfalls durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unterbrochenes, gegebenenfalls durch Phenyl, Tollyl oder 4-Chlorphenyl substituiertes Alkandiyl, Alkendiyl, Alkindiyl, -N=CH- oder -N=C(CH<sub>3</sub>)-, Cycloalkyl oder Heterocyclyl steht und

10 R<sup>4</sup> für Wasserstoff, oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 00/04102

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER |            |            |            |            |
|-------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| IPC 7                               | C07C233/15 | C07C233/09 | C07C57/42  | C07C233/20 |
|                                     | C07C233/52 | C07C233/47 | C07C69/003 | C07C233/54 |
|                                     | C07C259/08 | C07D295/16 | C07D213/40 | C07D213/75 |
|                                     |            |            |            | C07D213/61 |

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| Y        | EP 0 468 927 A (CIBA GEIGY AG)<br>29 January 1992 (1992-01-29)<br>abstract; claims   | 1-18                  |
| Y        | WO 97 08130 A (BAYER AG ;MONSANTO CO (US);<br>KRAATZ UDO (DE); ANDERSCH WOLFRAM (DE))<br>6 March 1997 (1997-03-06)<br>abstract; claims | 1-18                  |
| Y        | WO 97 19051 A (BAYER AG ;KRAATZ UDO (DE);<br>ANDERSCH WOLFRAM (DE); ERDELEN CHRISTOP)<br>29 May 1997 (1997-05-29)<br>abstract; claims  | 1-18                  |
| Y        | FR 2 382 901 A (KURARAY CO)<br>6 October 1978 (1978-10-06)<br>cited in the application<br>claims                                       | 1-18                  |
|          |  | -/-                   |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 September 2000

Date of mailing of the international search report

18/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Frelon, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/04102

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07D217/14 C07D277/28 C07D277/64 A01N37/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y          | <p>DATABASE CHEMABS 'Online!<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US;<br/>ELLIOTT, MICHAEL ET AL: "The pyrethrins<br/>and related compounds. Part XXVI. Analogs<br/>of fenvalerate from acyclic-substituted<br/>3-methylbutyric and related acids"<br/>retrieved from STN<br/>Database accession no. 98:211514 CA<br/>XP002146808<br/>abstract<br/>&amp; PESTIC. SCI. (1983), 14(1), 1-8 ,<br/>1983,</p> <p style="text-align: center;">—<br/>—/—</p> | 1-18                  |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

7 September 2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Frelon, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/04102

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| Y  | <p>DATABASE CHEMABS 'Online!<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US;<br/>KLEMMENSEN, PER DAUSELL ET AL: "Convenient<br/>synthesis of ethyl (.-+.-)-cis- and<br/>trans-3-(2,2-<br/>dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanec<br/>arboxylate"<br/>retrieved from STN<br/>Database accession no. 90:86786 CA<br/>XP002146809<br/>abstract<br/>&amp; J. ORG. CHEM. (1979), 44(3), 416-20 ,<br/>1979,</p> <p>—</p> | 1-18                  |
| A  | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br/>vol. 001, no. 084 (C-022),<br/>6 August 1977 (1977-08-06)<br/>&amp; JP 52 046019 A (SUMITOMO CHEM CO LTD),<br/>12 April 1977 (1977-04-12)<br/>abstract</p> <p>—</p>   | 1-18                  |
| A  | <p>DE 41 23 585 C (SCHERING AG)<br/>5 November 1992 (1992-11-05)<br/>abstract</p> <p>—</p>   | 1-18                  |
| A  | <p>FR 2 383 158 A (BAYER AG)<br/>6 October 1978 (1978-10-06)<br/>page 1</p> <p>—</p>   | 1-18                  |
| A  | <p>FR 2 352 786 A (CHEMINOVA AS)<br/>23 December 1977 (1977-12-23)<br/>page 1</p> <p>—</p>   | 1-18                  |
| A  | <p>EP 0 524 041 A (ROUSSEL UCLAF)<br/>20 January 1993 (1993-01-20)<br/>claims</p> <p>—</p>   | 1-18                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04102

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) |  | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--|------------------|
| EP 0468927                             | A 29-01-1992     | AP 284 A                |  | 10-09-1993       |
|  |                  | AU 8138991 A            |  | 30-01-1992       |
|  |                  | BR 9103219 A            |  | 26-05-1992       |
|  |                  | CA 2047901 A            |  | 28-01-1992       |
|  |                  | JP 6025073 A            |  | 01-02-1994       |
|  |                  | MX 9100388 A            |  | 28-02-1992       |
|  |                  | ZA 9105878 A            |  | 25-03-1992       |
| WO 9708130                             | A 06-03-1997     | DE 19531276 A           |  | 27-02-1997       |
|  |                  | AU 6872896 A            |  | 19-03-1997       |
|  |                  | BR 9610022 A            |  | 06-07-1999       |
|  |                  | CA 2230031 A            |  | 06-03-1997       |
|  |                  | CN 1200108 A            |  | 25-11-1998       |
|  |                  | EP 0846099 A            |  | 10-06-1998       |
|  |                  | JP 11510474 T           |  | 14-09-1999       |
| WO 9719051                             | A 29-05-1997     | DE 19542935 A           |  | 22-05-1997       |
|  |                  | AU 7565396 A            |  | 11-06-1997       |
|  |                  | BR 9611733 A            |  | 23-02-1999       |
|  |                  | EP 0861227 A            |  | 02-09-1998       |
|  |                  | JP 2000500473 T         |  | 18-01-2000       |
| FR 2382901                             | A 06-10-1978     | JP 1323947 C            |  | 27-06-1986       |
|  |                  | JP 53112809 A           |  | 02-10-1978       |
|  |                  | JP 60051456 B           |  | 14-11-1985       |
|  |                  | JP 1323950 C            |  | 27-06-1986       |
|  |                  | JP 53119819 A           |  | 19-10-1978       |
|  |                  | JP 60051452 B           |  | 14-11-1985       |
|  |                  | JP 53124218 A           |  | 30-10-1978       |
|  |                  | JP 53145917 A           |  | 19-12-1978       |
|  |                  | JP 54067030 A           |  | 30-05-1979       |
|  |                  | JP 54089024 A           |  | 14-07-1979       |
|  |                  | JP 54095528 A           |  | 28-07-1979       |
|  |                  | CH 640697 A             |  | 31-01-1984       |
|  |                  | DE 2810031 A            |  | 21-09-1978       |
|  |                  | FR 2422629 A            |  | 09-11-1979       |
|  |                  | GB 1579514 A            |  | 19-11-1980       |
|  |                  | IT 1115597 B            |  | 03-02-1986       |
|  |                  | NL 7802626 A            |  | 13-09-1978       |
|  |                  | US 4409238 A            |  | 11-10-1983       |
| JP 52046019                            | A 12-04-1977     | NONE                    |  |                  |
| DE 4123585                             | C 05-11-1992     | NONE                    |  |                  |
| FR 2383158                             | A 06-10-1978     | DE 2710174 A            |  | 14-09-1978       |
|  |                  | AT 354415 B             |  | 10-01-1979       |
|  |                  | AT 161878 A             |  | 15-06-1979       |
|  |                  | BE 864696 A             |  | 11-09-1978       |
|  |                  | BR 7801411 A            |  | 31-10-1978       |
|  |                  | CH 634033 A             |  | 14-01-1983       |
|  |                  | DK 102278 A             |  | 10-09-1978       |
|  |                  | GB 1566692 A            |  | 08-05-1980       |
|  |                  | IL 54200 A              |  | 31-07-1983       |
|  |                  | JP 53112853 A           |  | 02-10-1978       |
|  |                  | NL 7802537 A            |  | 12-09-1978       |
|  |                  | US 4265819 A            |  | 05-05-1981       |
|  |                  | US 4217300 A            |  | 12-08-1980       |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04102

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) |   | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---|------------------|
| FR 2352786                             | A 23-12-1977     | GB 1503857              | A | 15-03-1978       |
|  |                  | BE 855050               | A | 16-09-1977       |
|  |                  | CA 1116178              | A | 12-01-1982       |
|  |                  | CH 620417               | A | 28-11-1980       |
|  |                  | DE 2723447              | A | 15-12-1977       |
|  |                  | ES 459079               | A | 16-04-1978       |
|  |                  | IT 1078996              | B | 08-05-1985       |
|  |                  | JP 52144654             | A | 02-12-1977       |
|  |                  | NL 7705543              | A | 29-11-1977       |
|  |                  | US 4138584              | A | 06-02-1979       |
| EP 0524041                             | A 20-01-1993     | AT 128117               | T | 15-10-1995       |
|  |                  | AU 651217               | B | 14-07-1994       |
|  |                  | AU 1853192              | A | 07-01-1993       |
|  |                  | BR 9202403              | A | 26-01-1993       |
|  |                  | CA 2072054              | A | 26-12-1992       |
|  |                  | CN 1073674              | A | 30-06-1993       |
|  |                  | DE 69204929             | D | 26-10-1995       |
|  |                  | DE 69204929             | T | 28-03-1996       |
|  |                  | DK 524041               | T | 08-01-1996       |
|  |                  | ES 2077375              | T | 16-11-1995       |
|  |                  | GR 3017573              | T | 31-12-1995       |
|  |                  | HU 213030               | B | 28-01-1997       |
|  |                  | JP 5294912              | A | 09-11-1993       |
|  |                  | MX 9203351              | A | 31-03-1994       |
|  |                  | RU 2078076              | C | 27-04-1997       |
|  |                  | TR 26953                | A | 12-09-1994       |
|  |                  | US 5459149              | A | 17-10-1995       |
|  |                  | US 5270343              | A | 14-12-1993       |
|  |                  | ZA 9204664              | A | 28-06-1993       |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 00/04102

| A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES |            |            |            |            |            |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|
| IPK 7  | C07C233/15 | C07C233/09 | C07C57/42  | C07C233/20 | C07C259/06 |
|  | C07C233/52 | C07C233/47 | C07C69/003 | C07C233/54 | C07C251/66 |
|  | C07C259/08 | C07D295/16 | C07D213/40 | C07D213/75 | C07D213/61 |

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y          | EP 0 468 927 A (CIBA GEIGY AG)<br>29. Januar 1992 (1992-01-29)<br>Zusammenfassung; Ansprüche   | 1-18               |
| Y          | WO 97 08130 A (BAYER AG ;MONSANTO CO (US);<br>KRAATZ UDO (DE); ANDERSCH WOLFRAM (DE))<br>6. März 1997 (1997-03-06)<br>Zusammenfassung; Ansprüche | 1-18               |
| Y          | WO 97 19051 A (BAYER AG ;KRAATZ UDO (DE);<br>ANDERSCH WOLFRAM (DE); ERDELEN CHRISTOP)<br>29. Mai 1997 (1997-05-29)<br>Zusammenfassung; Ansprüche | 1-18               |
| Y          | FR 2 382 901 A (KURARAY CO)<br>6. Oktober 1978 (1978-10-06)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche   | 1-18               |
|            | —  | —/—                |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

7. September 2000

18/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Frelon, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04102

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D217/14 C07D277/28 C07D277/64 A01N37/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y          | <p><b>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US;</b></p> <p><b>ELLIOTT, MICHAEL ET AL: "The pyrethrins and related compounds. Part XXVI. Analogs of fenvalerate from acyclic-substituted 3-methylbutyric and related acids"</b></p> <p>retrieved from STN</p> <p>Database accession no. 98:211514 CA</p> <p>XP002146808</p> <p><b>Zusammenfassung</b></p> <p><b>&amp; PESTIC. SCI. (1983), 14(1), 1-8 , 1983,</b></p> <p>—</p> <p>—/—</p> | 1-18               |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

7. September 2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Frelon, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 00/04102

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y          | <p>DATABASE CHEMABS 'Online!<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US;</p> <p>KLEMMENSEN, PER DAUSELL ET AL: "Convenient<br/>synthesis of ethyl (.-+.-)-cis- and<br/>trans-3-(2,2-<br/>dichloroethyl)-2,2-dimethylcyclopropanec<br/>arboxylate"<br/>retrieved from STN<br/>Database accession no. 90:86786 CA<br/>XP002146809</p> <p>Zusammenfassung<br/>&amp; J. ORG. CHEM. (1979), 44(3), 416-20 ,<br/>1979,</p> | 1-18               |
| A          | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br/>vol. 001, no. 084 (C-022),<br/>6. August 1977 (1977-08-06)<br/>&amp; JP 52 046019 A (SUMITOMO CHEM CO LTD),<br/>12. April 1977 (1977-04-12)</p> <p>Zusammenfassung</p>  | 1-18               |
| A          | <p>DE 41 23 585 C (SCHERING AG)<br/>5. November 1992 (1992-11-05)</p> <p>Zusammenfassung</p>   | 1-18               |
| A          | <p>FR 2 383 158 A (BAYER AG)<br/>6. Oktober 1978 (1978-10-06)</p> <p>Seite 1</p>   | 1-18               |
| A          | <p>FR 2 352 786 A (CHEMINOVA AS)<br/>23. Dezember 1977 (1977-12-23)</p> <p>Seite 1</p>   | 1-18               |
| A          | <p>EP 0 524 041 A (ROUSSEL UCLAF)<br/>20. Januar 1993 (1993-01-20)</p> <p>Ansprüche</p>  | 1-18               |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04102

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie   | Datum der Veröffentlichung   |
|---|----------------------------|--|--|
| EP 0468927 A                                    | 29-01-1992                 | AP 284 A<br>AU 8138991 A<br>BR 9103219 A<br>CA 2047901 A<br>JP 6025073 A<br>MX 9100388 A<br>ZA 9105878 A   | 10-09-1993<br>30-01-1992<br>26-05-1992<br>28-01-1992<br>01-02-1994<br>28-02-1992<br>25-03-1992   |
| WO 9708130 A                                    | 06-03-1997                 | DE 19531276 A<br>AU 6872896 A<br>BR 9610022 A<br>CA 2230031 A<br>CN 1200108 A<br>EP 0846099 A<br>JP 11510474 T   | 27-02-1997<br>19-03-1997<br>06-07-1999<br>06-03-1997<br>25-11-1998<br>10-06-1998<br>14-09-1999   |
| WO 9719051 A                                    | 29-05-1997                 | DE 19542935 A<br>AU 7565396 A<br>BR 9611733 A<br>EP 0861227 A<br>JP 2000500473 T   | 22-05-1997<br>11-06-1997<br>23-02-1999<br>02-09-1998<br>18-01-2000   |
| FR 2382901 A                                    | 06-10-1978                 | JP 1323947 C<br>JP 53112809 A<br>JP 60051456 B<br>JP 1323950 C<br>JP 53119819 A<br>JP 60051452 B<br>JP 53124218 A<br>JP 53145917 A<br>JP 54067030 A<br>JP 54089024 A<br>JP 54095528 A<br>CH 640697 A<br>DE 2810031 A<br>FR 2422629 A<br>GB 1579514 A<br>IT 1115597 B<br>NL 7802626 A<br>US 4409238 A | 27-06-1986<br>02-10-1978<br>14-11-1985<br>27-06-1986<br>19-10-1978<br>14-11-1985<br>30-10-1978<br>19-12-1978<br>30-05-1979<br>14-07-1979<br>28-07-1979<br>31-01-1984<br>21-09-1978<br>09-11-1979<br>19-11-1980<br>03-02-1986<br>13-09-1978<br>11-10-1983 |
| JP 52046019 A                                   | 12-04-1977                 | KEINE  |  |
| DE 4123585 C                                    | 05-11-1992                 | KEINE  |  |
| FR 2383158 A                                    | 06-10-1978                 | DE 2710174 A<br>AT 354415 B<br>AT 161878 A<br>BE 864696 A<br>BR 7801411 A<br>CH 634033 A<br>DK 102278 A<br>GB 1566692 A<br>IL 54200 A<br>JP 53112853 A<br>NL 7802537 A<br>US 4265819 A<br>US 4217300 A   | 14-09-1978<br>10-01-1979<br>15-06-1979<br>11-09-1978<br>31-10-1978<br>14-01-1983<br>10-09-1978<br>08-05-1980<br>31-07-1983<br>02-10-1978<br>12-09-1978<br>05-05-1981<br>12-08-1980   |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04102

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie |            | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|--------------------------------|------------|----------------------------|
| FR 2352786                                      | A 23-12-1977               | GB                             | 1503857 A  | 15-03-1978                 |
|   |                            | BE                             | 855050 A   | 16-09-1977                 |
|   |                            | CA                             | 1116178 A  | 12-01-1982                 |
|   |                            | CH                             | 620417 A   | 28-11-1980                 |
|   |                            | DE                             | 2723447 A  | 15-12-1977                 |
|   |                            | ES                             | 459079 A   | 16-04-1978                 |
|   |                            | IT                             | 1078996 B  | 08-05-1985                 |
|   |                            | JP                             | 52144654 A | 02-12-1977                 |
|   |                            | NL                             | 7705543 A  | 29-11-1977                 |
|   |                            | US                             | 4138584 A  | 06-02-1979                 |
| EP 0524041                                      | A 20-01-1993               | AT                             | 128117 T   | 15-10-1995                 |
|   |                            | AU                             | 651217 B   | 14-07-1994                 |
|   |                            | AU                             | 1853192 A  | 07-01-1993                 |
|   |                            | BR                             | 9202403 A  | 26-01-1993                 |
|   |                            | CA                             | 2072054 A  | 26-12-1992                 |
|   |                            | CN                             | 1073674 A  | 30-06-1993                 |
|   |                            | DE                             | 69204929 D | 26-10-1995                 |
|   |                            | DE                             | 69204929 T | 28-03-1996                 |
|   |                            | DK                             | 524041 T   | 08-01-1996                 |
|   |                            | ES                             | 2077375 T  | 16-11-1995                 |
|   |                            | GR                             | 3017573 T  | 31-12-1995                 |
|   |                            | HU                             | 213030 B   | 28-01-1997                 |
|   |                            | JP                             | 5294912 A  | 09-11-1993                 |
|   |                            | MX                             | 9203351 A  | 31-03-1994                 |
|   |                            | RU                             | 2078076 C  | 27-04-1997                 |
|   |                            | TR                             | 26953 A    | 12-09-1994                 |
|   |                            | US                             | 5459149 A  | 17-10-1995                 |
|   |                            | US                             | 5270343 A  | 14-12-1993                 |
|   |                            | ZA                             | 9204664 A  | 28-06-1993                 |

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. November 2000 (30.11.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 00/71500 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 233/15, 233/09, 57/42, 233/20, 259/06, 233/52, 233/47, 69/003, 233/54, 251/66, 259/08, C07D 295/16, 213/40, 213/75, 213/61, 217/14, 277/28, 277/64, A01N 37/06

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04102

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 8. Mai 2000 (08.05.2000)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten Fassung: 22. Februar 2001

(30) Angaben zur Priorität: 199 22 934.1 19. Mai 1999 (19.05.1999) DE

(15) Informationen zur Berichtigung:  
siehe PCT Gazette Nr. 08/2001 vom 22. Februar 2001, Section II

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ARLT, Dieter [DE/DE]; Papenhauser Str. 10, D-32657 Lemgo (DE). HENDRIX, Martin [DE/DE]; Wolfskaul 8, D-51061 Köln (DE). ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE]; Dasnöckel 59, D-42329 Wuppertal (DE). HÄNSSLER, Gerd [DE/DE]; Am Arenzberg 58 A, D-51381 Leverkusen (DE). KUCK, Karl-Heinz [DE/DE]; Pastor-Löh-Str. 30a, D-40764 Langenfeld (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, D-42799 Leichlingen (DE). SAWADA, Haruko [JP/JP]; 848-4 Odabayashi, Yuki-shi, Ibaraki 307-0007 (JP).

A1

(54) Title: HALOGEN COMPOUNDS

00

(54) Bezeichnung: HALOGENVERBINDUNGEN

00/71500

(57) Abstract: The invention relates to novel halogen compounds, to a method for producing them and to their use for treating plants for protecting them against attack from phytopathogenic microorganisms and insects. The invention also relates to novel intermediate products and to methods for producing the same.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue Halogenverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Behandlung von Pflanzen gegen den Befall von phytopathogenen Mikroorganismen und Insekten. Die Erfindung betrifft ferner neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstellung.